

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293888

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C08G 61/00
C08L 65/00
C08L101/00
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-096565

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2001

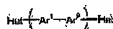
(72)Inventor : ARAKI KATSUMI

(54) NEW POLYMER, AND MATERIAL FOR LUMINESCENT ELEMENT AND LUMINESCENT ELEMENT, USING THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer high in carrier-injection property, transportation, luminescent degree, luminescent efficiency and color purity for a field luminescent element.

SOLUTION: The polymer shown by general formula (I), a material for a luminescent element characterized by using this polymer, and the luminescent element are provided. In formula, Ar1 denotes an aromatic hydrocarbon group that may have a substituted group, Ar2 denotes Ar1 or a conjugated unsaturated group, and H denotes a heteroaryl group.



—化式 (I)

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]The polymer, the charge of semiconductor device material which have career pouring nature with high this invention, and carrier transport nature, The semiconductor device using it, the organic electroluminescence devices which change electrical energy into light and can emit light. (A light emitting device is called hereafter) It is related with the light emitting device which can be used conveniently for the field of an electronic circuit, a transistor and a display device, a display, a back light, electro photography, an illumination light source, a record light source, the source of reading light, a sign, a signboard, interior design, an optical communication device, etc. about the charge of material, and a light emitting device.

[0002]

[Description of the Prior Art]The research and development about various display devices are active, and especially, since the light emitting device can obtain high-intensity luminescence by the low voltage, it attracts attention as a promising display device today. For example, the light emitting device (lamination type element) (applied physics Letters, 51 volumes, 913 pages, 1987) by which the organic thin film was laminated by vacuum evaporation of the organic compound, and the polymer system element (Nature, Vol.356, 5 March 1992, 47th paragraph) are known.

[0003]Since creation of the coating mold element by polymer system material had the especially simple manufacturing process, examination of former versatility had been made, but the fall of the further driver voltage, improvement in carrier mobility, and improvement in luminous efficiency were desired. When a polymer system luminescent material was used, the excimer was formed by the interaction between polymer chains of a drive immediately after element creation, or temporality, and there was a case where the problem that a luminous wavelength long-wave-lengths from solution states arose.

[0004]At the time of the case where it drives after temporality for a long time, or a continuation drive, also in endurance — the fall of luminosity occurs easily — there is a problem and the polymer system element had many problems for presenting practical use.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is in offer of the new light emitting device which has the characteristic of a low voltage drive, high-intensity, and high luminous efficiency in order to solve the above-mentioned problem at the time of using a manufacturing process, processability, and a polymer system material advantageous to large-area-izing, and has high-temperature-preservation endurance. As an electron device material, a hole or an electron is poured in and conveyed with high mobility, and providing a simple material has film creation.

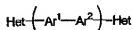
[0006]

[Means for Solving the Problem]An aforementioned problem was attained by means of following this invention.

1. Polymer expressed with following general formula (I).

[0007]

[Formula 3]



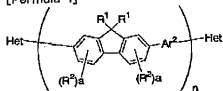
一般式 (I)

[0008](Among a formula, Ar^2 expresses Ar^1 or a conjugate unsaturation group, and Het expresses a heteroaryl group for the aromatic hydrocarbon group in which Ar^1 may have a substituent, respectively.)

2. Polymer expressed with following general formula (II).

[0009]

[Formula 4]



一般式 (II)

[0010](n expresses five or more numbers among a formula, and Ar^2 expresses Ar^1 or a conjugate unsaturation group.) R^1 and R^2 express a substituent. a expresses the numbers from 0 to 3 independently. Het expresses a heteroaryl group.

3. Charge of light emitting device material having at least one polymer of statement in said 1 or 2.

4. Charge of light emitting device material, wherein total number of ingredients uses polymer of statement for said 1 and/or 2 as two or more sorts of blend polymer.

5. Light emitting device, wherein at least one layer contains polymer of statement in said 1 or 2 in light emitting device in which two or more organic compound layers which contain luminous layer or luminous layer in inter-electrode [of a couple] were formed.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. In this specification, “-” shows the range which includes the numerical value indicated before and behind that as the minimum and the maximum, respectively.

[0012] this invention person came to develop the polymer which carried out the end cap (end processing) of the polymer backbone end as shown in the above 1 and 2 with the heteroaryl group, in order to develop the material which has the characteristic of a low voltage drive, high-intensity, and high luminous efficiency, and has high-temperature-preservation endurance as a result of repeating examination wholeheartedly. Although the principal chain part of the above-mentioned polymer was indicated by an United States patent, No. 5,777,070, etc., the polymer which carried out the end cap of the polymer backbone end with the heteroaryl group was not known until now. The light emitting device which uses the use which uses the polymer which carried out the end cap of the polymer backbone end with the heteroaryl group as a luminescent material, and this was not known at all until now, either.

[0013] The compound of general formula (I) of this invention is explained in detail. As Ar^1 , the aromatic hydrocarbon group of monocyclic [of the carbon numbers 6-20] or a polycyclic type is preferred among a formula. Especially Phenylene, naphthylene, a fluorene, an acenaphthene, phenanthrene, Bases, such as anthracene, fluoranthene, pyrene, perylene, rubrene, and a chrysene, are more preferred, and especially bases, such as phenylene, naphthylene, a fluorene, anthracene, fluoranthene, pyrene, perylene, and rubrene, are preferred.

[0014] Ar^2 is Ar^1 or a conjugate unsaturation group, and to an internal conjugated system A double bond. What has a triple bond and/or an aromatic ring is preferred, and a hetero aromatic monocyclic [of ethylene, acetylene, and the carbon numbers 6-20], monocyclic [of the aromatic hydrocarbon group of a polycyclic type and the carbon numbers 2-10], or polycyclic-type group, the aromatic amine of the third class, etc. are preferred in this.

[0015] Especially as a basis of an aromatic hydrocarbon system, bases, such as phenylene, naphthylene, a fluorene, an acenaphthene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene,

perylene, rubrene, and a chrysene, are preferred.

[0016] As a hetero aromatic group, in a five-membered ring compound. A frano, a thiophene, pyrrole, oxazol, an isoxazol, In a thiazole, isothiazole, imidazole, oxadiazole, thiazole, a pyrazole, and 6 membered-ring compounds. In pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, triazine, tetrazene, and a benzo condensed ring system. Benzoxazole, a benzthiazole, benzimidazole quinoline, In an isoquinoline, cinnoline, quinoxaline, quinoxaline, phthalazine, benzo thiadiazole, benzotriazol, and especially a polycyclic condensed ring system, phenazine, phenan SURJIN, an acridine, carbazole, diphenylene oxide, etc. are preferred.

[0017] Especially as the third class arylamine, a triphenylamine, N,N'-diphenylbenzidine, a N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine, diphenyl naphthylamine, etc. are preferred.

[0018] The above-mentioned heterocycle and the aromatic amine of the third class may be replaced by the same basis or aromatic hydrocarbon group, and may form such bases and condensed ring structures, general -- an olefin system, an arylamino group, and an aromatic group -- passing -- a terrorism aromatic group -- to the purpose of this invention, the basis to the carbon number 30 is used anyway preferably. These bases are chosen so that they may optimize the optical absorption of polymer, ionization potential, and/or electronic character for a special use.

[0019] The above-mentioned Ar¹ and Ar² may have one or more substituents, respectively, and they are chosen so that the solubility of polymer and a process characteristic may be optimized. As an example of a substituent, for example, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the alkoxy group of the carbon numbers 1-20 (thio). The aryloxy group (thio) of the carbon numbers 1-20, a cyano group, a fluoro group, A chloro group, the alkoxy carbonyl group of the carbon numbers 1-20, the aryloxy carbonyl group of the carbon numbers 1-20, A poly (alkyleneoxy) group, the alkyl sulfonyl group of the carbon numbers 1-20, The aryl sulfonyl group of the carbon numbers 1-20 is preferred, the alkyl group of the carbon numbers 1-16, the carbon number 1-16 alkoxy groups, the polyalkylene oxy group of the carbon numbers 1-8, and a cyano group are more preferred, and especially the alkoxy group of the carbon numbers 1-14 is preferred.

[0020] In general formula (I), Het expresses a heteroaryl group. The heteroaryl group of Het to the carbon number 25 is preferred independently respectively. What has a five-membered ring as for which more than a kind contains an oxygen atom, a nitrogen atom, or a sulfur atom, six membered-rings, or polycyclic condensed ring structure as a hetero atom is more preferred.

[0021] As Het of general formula (I), specifically A frano, a thiophene, pyrrole, Oxazol, an isoxazole, triazole, a thiazole, isothiazole, Indore, imidazole, oxadiazole, thiadiazole, a pyrazole, pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, triazine, tetrazene, Benzoxazole, a benzthiazole, benzimidazole quinoline, An isoquinoline, cinnoline, quinoxaline, quinoxaline, phthalazine, Benzo thiadiazole, benzotriazol, phenazine, phenan SURJIN, An acridine, carbazole, and benz oxadiazole are more preferred. Bases, such as a frano, a thiophene, a pyrazole, imidazole, triazole, a thiazole, Indore, thiadiazole, pyridine, pyrimidine, pyrazine, triazine, quinoline, an Isoquinoline, and benz oxadiazole, are still more preferred. The above-mentioned heterocycle may be replaced by the same basis, the alkyl group, the alkoxy group, the aryloxy group, or the aromatic hydrocarbon group, and may form such bases and condensed ring structures.

[0022] The compound of general formula (II) of this invention is explained in detail. As R¹, independently, respectively The alkyl group to the carbon numbers 1-20, The alkyl group to the carbon numbers 1-20 containing one or more sulfur atoms, nitrogen atoms, oxygen atoms, or silicon atoms, The alkyl carbonyloxy group to the carbon numbers 4-16 and the aryl group to the carbon numbers 6-16 are preferred, and may form the ring structure of the carbon numbers 4-20 of a fluorene ring which combine with a carbon atom the 9th place, and contain a ring structure, or the sulfur atom, nitrogen atom or oxygen atom of the carbon numbers 5-20.

[0023] As R¹, the alkyl group to the carbon numbers 1-16, the polyalkylene oxy group to the carbon numbers 1-16, The alkyl carbonyloxy group to the carbon numbers 4-8 and the aryl group to the carbon numbers 6-14 are more preferred. A methyl group, an ethyl group, a normal propyl group, an isopropyl group, a normal butyl group, An isobutyl group, a normal hexyl group, a normal octyl group, a 2-ethylhexyl group, The normal dodecyl, a normal hexadecyl group, a methoxy

ethoxyethyl group, An ethoxyethoxyethyl group, methyl carbonyloxy group, ethyl carbonyloxy group, Normal propyl carbonyloxy group, isopropyl carbonyloxy group, normal butyl carbonyloxy group, isobutyl carbonyloxy group, normal hexyl carbonyloxy group, a phenyl group, a naphthyl group, and especially an anthrily group are preferred.

[0024]As R^2 , independently, respectively The alkyl group to the carbon numbers 1-20, The alkyloxy group to the carbon numbers 1-20, the thioether group to the carbon numbers 1-20, The alkylcarbonyloxy group or cyano group to the carbon numbers 1-20 is preferred. The alkyl group to the carbon numbers 1-16, the alkyloxy group to the carbon numbers 1-16, The thioether group to the carbon numbers 1-16, the alkylcarbonyloxy group to the carbon numbers 1-16, or a cyano group is more preferred. A methyl group, an ethyl group, a normal propyl group, an isopropyl group, a normal butyl group, An isobutyl group, a normal hexyl group, a normal octyl group, a 2-ethylhexyl group, The normal dodecyl, a normal hexadecyl group, a methoxy group, an ethoxy group, A normal propyloxy group, an isopropyloxy group, a normal butyloxy group, An isobutyloxy group, a normal hexyloxy group, a normal octyloxy group, 2-ethylhexyloxy group, a normal dodecyloxy group, a normal hexadecyloxy group, a methylthio group, an ethyl thio group, a normal propyl thio group, an isopropyl thio group, a normal butyl thio group, an isobutyl thio group, a normal hexyl thio group, A normal octylthio group, a 2-ethylhexyl thio group, a normal dodecyl thio group, A normal hexadecyl thio group, methyl carbonyloxy group, ethyl carbonyloxy group, Normal propyl carbonyloxy group, isopropyl carbonyloxy group, Normal butyl carbonyloxy group, isobutyl carbonyloxy group, Normal hexyl carbonyloxy group, normal octyl carbonyloxy group, 2-ethylhexyl carbonyloxy group, normal dodecyl carbonyloxy group, normal hexadecyl carbonyloxy group, and especially a cyano group are preferred.

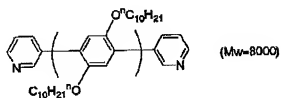
[0025]The basis same with having stated in explanation of the above-mentioned general formula (I) as Het is preferred. The basis same with having stated in explanation of the above-mentioned general formula (I) as Ar^2 is preferred. a expresses the numbers from 0 to 3 independently. As the degree of polymerization n of polymer, 5-100000 are preferred, 10-100000 are more preferred, and 20-especially 100000 are preferred.

[0026]The effective typical example of a compound is especially shown among the compounds expressed with general formula (I) and general formula (II) which are used for this invention.

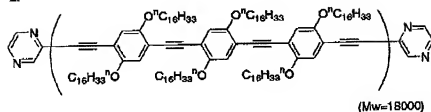
[0027]

[Formula 5]

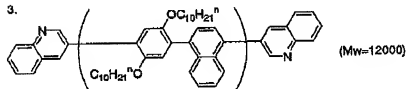
1.



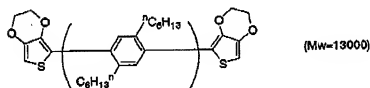
2.



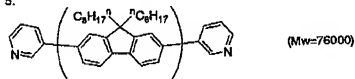
3.



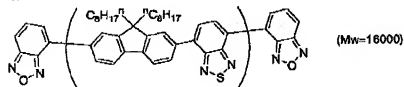
4.



5.

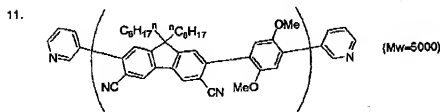
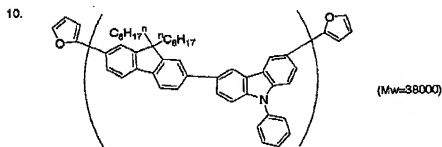
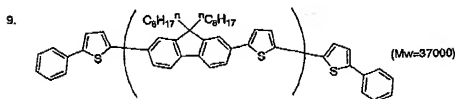
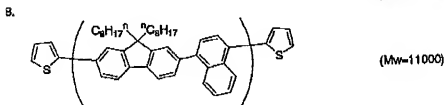
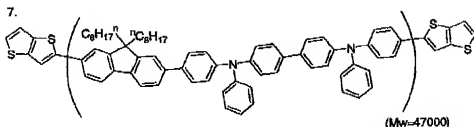


6.



[0028]

[Formula 6]



[0029]The manufacturing method of the polymer expressed with above general formula (I) and general formula (II) is explained. The method of a polymerization can be performed in accordance with the method currently indicated by an United States patent, No. 5,777,070, etc. and the method indicated in 30 volumes, 7686-7691 paragraph, etc. in Macromolecules and 1997.

[0030]When polymerizing by a coupling reaction of a boric acid reagent of two organic functions, and an aromatic halogenide, a ratio (mole ratio) of both monomers, 0.90:1.10 to 1.00:1.00 is preferred, 0.95:1.05 to 1.00:1.00 is more preferred, and especially 0.98:1.02 to 1.00:1.00 is preferred.

[0031]As for a solvent to be used, what dissolves [more than 1 mass %] each monomer preferably at least in more than 2 mass %, and makes a solution is preferred, and more preferably, Although an aromatic group content solvent to the carbon numbers 6-20 especially benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, mesitylene, anisoles, or these fluorinated compounds are preferred, toluene is used most suitably.

[0032]Quantity of a solvent to be used is chosen so that a reaction mixture thickened according

produced by polymerizing a monomer in a specific melttable solvent as mentioned above remaining as it is or if needed.

[0041] It is preferred that a polymer expressed with general formula (I) or general formula (II) from a viewpoint of carrier mobility bears an electron injectional compound, an electron-transport-property compound, a hole injectional compound, a hole transportability compound, host compounds, and two or more of these roles. Although a degree of the carrier mobility of polymer as a charge of light emitting device material or a charge of semiconductor device material is not limited in particular, either, in the range of the field intensity 400-1000 (V/cm) ($1/2$), electron mobility and Hall mobility — $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ — a value more than $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ being preferred, and, $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is more preferred — $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is especially a value more than $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is preferred.

[0042] Luminescence **** which contains a polymer by which at least one layer is expressed with general formula (I) or general formula (II) in a light emitting device in which two or more organic compound thin layers which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a couple] were formed — it ***** just. Although a degree of the carrier mobility of polymer as a charge of light emitting device material or a charge of semiconductor device material is not limited in particular, either, in the range of the field intensity 400-1000 (V/cm) ($1/2$), electron mobility and Hall mobility — $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ — a value more than $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ being preferred, and, $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is more preferred — $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is especially a value more than $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is preferred.

[0043] A light emitting device of this invention is the composition in which two or more organic compound thin layers containing a luminous layer or a luminous layer were formed, may have a protective layer besides a luminous layer etc. in inter-electrode [of a couple of the anode and the negative pole], and may equip it with a function of others [each class / these], respectively. Various materials can be used for formation of each class, respectively.

[0044] A compound in which an organic compound layer serves both as an electron injectional compound, an electron-transport-property compound, electron injection nature, and transportability (electron injection nature and transportability compound), A compound which serves both as a hole injectional compound, a hole transportability compound, hole pouring nature, and hole transportability (hole pouring nature and transportability compound), A compound which serves as each of electron injection nature and transportability and hole pouring nature and transportability (electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound). Some materials chosen from a luminescent compound, a host compound, an electron-donative dopant, an electronic receptiveness dopant, etc. are contained and used.

[0045] An organic compound layer of this invention may comprise only a high molecular compound, and may comprise a high molecular compound and a mixture of a low molecular weight compound, or whichever may be sufficient as it.

[0046] An electron injectional compound contained in an organic compound layer used for a light emitting device of this invention, An electron-transport-property compound, an electron injection nature and transportability compound, a hole injectional compound, A hole transportability compound, a hole pouring nature and transportability compound, an electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound, Character and a portion which bear some functions may contain these compounds, such as a luminescent compound, a host compound, an electron-donative dopant, and an electronic receptiveness dopant, in one molecule. Each function may be divided into a separate molecule.

[0047] The rate of contribution of electron injection nature which an electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound bears and transportability, hole pouring nature, and transportability can take a value which changes with compounds.

[0048] Electron mobility of an organic compound layer of this invention is the range of a

viewpoint of driver voltage to the field intensity $400\text{--}1000\text{ (V/cm)}^{(1/2)}$, $3.0\times 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$ — a value more than $2\sqrt{1}\text{--}s^{-1}$ is preferred — $1.0\times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ — a value more than $2\sqrt{1}\text{--}s^{-1}$ is more preferred — $5.0\times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ — especially a value more than $2\sqrt{1}\text{--}s^{-1}$ is preferred.

[0049] Electron mobility of an organic compound layer An electron injection compound, an electron-transport-property compound, Although prescribed by electron mobility which each compound itself which constitutes this layer of an electron injection nature and transportability compound, a hole injectional compound, a hole transportability compound, a hole pouring nature and transportability compound, and an electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound has, Electron mobility is prescribed by mixed amount of these compounds. As a compound which has a value of this electron mobility, although a hetero atom content organic compound, an electron-transport-property organic compound, an organic compound complex, an organometallic complex, an organic metallic compound, electron donor acceptor complexes and these polymers, conjugated system polymer, a conductive polymer, etc. are mainly known. It will not be limited especially if a value of the above-mentioned electron mobility is filled, and it can be used, choosing suitably. In the above-mentioned example, a nitrogen-containing organic compound, an oxygenated organic compound, a sulfur-containing organic compound, A boron-bearing organic compound, a silicon-containing organic compound, a phosphorus-containing organic compound, a liquid crystallinity organic compound, A crystalline organic compound, an organic compound complex, an organometallic complex, an organic metallic compound, An electron donor acceptor complex, conjugated system polymer, etc. are preferred, and an electron donor acceptor complex of hetero atom content aromatic organic and hetero atom content aromatic organic, an organic metallic compound, an electron donor acceptor complex, a liquid crystallinity organic compound, crystalline organic compounds and these polymers, conjugated system polymer, etc. are especially more preferred.

[0050] measurement of electron mobility in this invention — time OFU a flight (TOF is called hereafter) — it measured by law. Synthetic about the TOF method Metals (Synth.Met.) 111/112 (2000), A 331-page statement can be referred to.

[0051] Ionization potential of a compound used for an organic compound layer of this invention is decided with a compound which usually has the minimum. As for ionization potential of this compound, it is preferred that it is not less than 4.7 eV 10.0 eV or less in a viewpoint of hole pouring nature, it is more preferred that it is [not less than 4.8 eV] 10.0 eV or less, and it is still more preferred that it is [not less than 4.9 eV] 10.0 eV or less. It is preferred that ionization potential of an arylamine derivative used for an organic compound layer of this invention is not less than 5.0 eV 10.0 eV or less in a viewpoint of hole pouring nature similarly. It is more preferred that it is [not less than 5.1 eV] 10.0 eV or less, and it is still more preferred that it is [not less than 5.2 eV] 10.0 eV or less.

[0052] When using an organic compound layer of this invention, an organic compound layer of this invention may be provided on a thin film like a PEDOT-PSS film (polyethylene dioxythiophene polystyrene sulfonate dope object) which carried out drainage system spreading. When providing an organic compound layer of this invention, a low molecule vacuum evaporation process may be sufficient, and a spreading process may be sufficient. In the case of a spreading process, as a desirable coating solvent Water, methanol, ethanol, Propanol, isopropanol, butanol, formic acid, acetic acid, methyl cellosolve, Ethylcellosolve, ethylene glycol, propylene glycol, dioxane, Benzene, toluene, xylene, chloroform, dichloromethane, a dichloroethane, Tetrahydrofurans and these mixed solvents have them, and Water, methanol, [preferred] Ethanol, propanol, isopropanol, acetic acid, methyl cellosolve, ethylcellosolve, ethylene glycol, dioxane, toluene, chloroform, dichloromethane, a dichloroethane, tetrahydrofurans, and these mixed solvents are more preferred.

[0053] The anode can supply a hole to a hole injectional compound, a hole transportability compound, a hole pouring nature and transportability compound, a host compound, etc., metal, an alloy, a metallic oxide, conductive compounds, these mixtures, etc. can be used, and a work function is not less than $4\text{--}e\text{V}$ material preferably. As an example, conductive metallic oxide, such as tin oxide, a zinc oxide, indium oxide, and tin dope indium oxide (ITO). Or metal, such as

gold, silver, chromium, and nickel, and a mixture of these metal and conductive metallic oxide, or inorganic conductive substances (laminated material, iodination copper, copper sulfide, etc.) and an organic conductive material (poly aniline.) A polythiophene, polypyrrole, etc. are mentioned by laminated material of these and ITO, etc., and them preferably. It is conductive metallic oxide, organic conductive materials, or such laminated material, and a point to ITO or ITO/PEDOT-PSS laminated material, such as productivity, high conductivity, and transparency, are more preferred. Usually a thing of the range of 10 nm - 5 micrometers is preferred, and are 50 nm - 1 micrometer more preferably, and thickness of the anode is 100 nm - 500 nm still more preferably, although it is selectable suitably by material.

[0054]What usually carried out the stratification of the anode on soda lime glass, alkali free glass, transparent resin boards, etc. is used. When using glass, in order to lessen elution ion from glass, about the construction material, it is preferred to use alkali free glass. When using soda lime glass, it is preferred to use what gave barrier coating sealant, such as silica. If thickness of a substrate is enough to maintain a mechanical strength, there will be no restriction in particular, but in using glass, it usually uses a thing of 0.7 mm or more preferably 0.2 mm or more. Although various methods are used for creation of the anode with material, when it is ITO, for example, film formation is carried out by methods, such as spreading of an electron beam method, sputtering process, resistance heating vacuum deposition, chemical reaction methods (sol-gel method etc.), and an ITO dispersed matter. By washing and other processings, the anode can drop driver voltage of an element and can also raise luminous efficiency. For example, in ITO, UV-ozonization, plasma treatment, etc. are effective.

[0055]The negative pole supplies an electron to an electron injection compound, an electron-transport-property compound, an electron injection nature and transportability compound, a host compound, etc., and is chosen in consideration of adhesion with these compounds and matrix compounds, ionization potential, stability, etc. As a material of the negative pole, metal, an alloy, a metal halogenide, a metallic oxide, an electrical conductivity compound, Organic metal salt, these mixtures, or laminated material can be used. As an example, alkaline metals (for example, Li, Na, K, etc.) and fluoride of those, or an oxide, Alkaline-earth metals (for example, Mg, Ca, etc.) and fluoride of those, or an oxide, Gold, silver, lead, ARUNIUMU, sodium potassium alloys, or those mixed metals, Lithium aluminum alloys or those mixed metals, magnesium silver alloys, or those mixed metals, An organic compound salt of rare earth metals, such as indium and ITTERIBIUMU, an alkaline metal, and alkaline-earth metals, etc. are mentioned. A work function is material of 4 eV or less preferably, and they are aluminum, lithium aluminum alloys or those mixed metals, magnesium silver alloys or those mixed metals, organic lithium salt, etc. more preferably.

[0056]The negative pole can also take a laminated structure containing not only layer structure of the above-mentioned compound and a mixture but the above-mentioned compound and a mixture. Usually the range of 10 nm - 5 micrometers is preferred, and are 50 nm - 1 micrometer more preferably, and thickness of the negative pole is 100 nm - 1 micrometer still more preferably, although it is selectable suitably by material. Methods, such as an electron beam method, sputtering process, resistance heating vacuum deposition, and a coating method, are used for production of the negative pole, and vapor-depositing metal alone can also vapor-deposit two or more ingredients simultaneously. An alloy which is possible also for vapor-depositing two or more metal simultaneously, and forming an alloy electrode, and was adjusted beforehand may be made to vapor-deposit. The lower one of sheet resistance of the anode and the negative pole is preferred, and below 15ohms / ** are preferred.

[0057]The luminescent compound can pour in a hole from the anode or a hole pouring layer, and a hole transporting bed at the time of an applied electric field, and The negative pole or an electronic injection layer. As long as it has a function in which an electron can be poured in from an electron transport layer, and a function, to which a poured-in electric charge is moved and a function to provide a hole and a place of electronic recombination and to make them emit light, it may be good and a singlet exciton or a triplet exciton may emit [anything] light either. Although a conjugated system unsaturated compound, an alt.metal-ized metal complex, or a porphyrin metal complex is mentioned preferably as a luminescent compound, other luminescent materials

may be used together and used. A luminescent material may use low molecule material, using a polymer. A compound etc. which are specifically listed below can be used.

[0058](a) Benzoxazol, benzimidazole, benzothiazole, Styryl benzene, polyphenyl, diphenylbutadiene, tetraphenylbutadiene, NAFUTARU imide, coumarin, perylene, and peri non, oxadiazole, Aldazine, a cyclopentadiene, screw styryl anthracene, Quinacridone, pyrrole pyridine, thiadiazole pyridine, a cyclopentadiene, styryl amine, an aromatic dimethyldiyne compound, pyrenes, these derivatives, etc.

(b) Various metal complexes etc. which are represented by an eight quinolinol, and a metal complex and a rare earth complex of the derivative.

(c) (d) alt.metal-ized metal complexes, such as a polythiophene, polyphenylene, Polyful Oren, polyphenylene vinylene, and these replaced polymer compounds, or a porphyrin metal complex. [0059]The compound preferably used also in said compound is as follows. Styryl benzene, polyphenyl, diphenylbutadiene, tetraphenylbutadiene, A coumarin, perylene, oxadiazole, screw styryl anthracene, Quinacridone, a cyclopentadiene, styryl amine, an aromatic dimethyldiyne compound, Various metal complexes etc. which are represented by: eight quinolinol, and metal complexes and rare earth complexes of the derivative, such as pyrenes and these derivatives; A polythiophene, Polyphenylene, Polyful Oren, polyphenylene vinylene, these replaced polymer compounds, etc.; an alt.metal-ized metal complex or porphyrin metal complex : [0060]The compound used still more preferably also in said compound is as follows. Styryl benzene, polyphenyl, diphenylbutadiene, tetraphenylbutadiene, A coumarin, perylene, oxadiazole, screw styryl anthracene, Various metal complexes etc. which are represented by: eight quinolinol, and metal complexes and rare earth complexes of the derivative, such as styryl amine, an aromatic dimethyldiyne compound, pyrenes, and these derivatives; A polythiophene, Polyphenylene, Polyful Oren, polyphenylene vinylene, these replaced polymer compounds, etc.; an alt.metal-ized metal complex or porphyrin metal complex : [0061]Although thickness in particular of an organic compound layer is not limited, usually a thing of the range of 1 nm - 5 micrometers is preferred, and are 5 nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10 nm - 500 nm still more preferably. [0062]Although a formation method in particular of an organic compound layer is not limited, resistance heating vacuum evaporation, an electron beam, sputtering, a molecule laminated layers method, and a coating method (a spin coat method.) Methods, such as the ink jet methods, such as the cast method and a dip coating method, print processes, a replica method, and the LB (Langmuir Blodgett) method, are used, and they are resistance heating vacuum evaporation, a coating method, the ink jet method, and print processes, oan dissolve or distribute with a resinous principle and as a resinous principle for example, Polyvinyl chloride, polycarbonate, polystyrene, polymethylmethacrylate, Polybutyl methacrylate, polyester, polysulfone, polyphenylene oxide, Polybutadiene, poly (N-vinylcarbazole), hydrocarbon resin, Ketone resin, phenoxy resin, polyamide, ethyl cellulose, vinyl acetate, ABS plastics, polyurethane, melamine resin, unsaturated polyester resin, alkyd resin, an epoxy resin, silicon resin, etc. are mentioned. [0063]Hole pouring nature and a hole transportability compound are carrying out the owner of a function to pour in a hole from the anode, a function to convey a hole, and the function that carries out the barrier of the electron poured in from the negative pole either, and a low molecular weight compound is just used for them, using a polymer. As the example, carbazole, triazole, oxazol, Oxadiazole, imidazole, a poly aryl alkane, pyrazoline, A pyrazoline, a phenylenediamine, arylamine, amino substitution CULCON, Styryl anthracene, fluorenone, hydrazone, a stilbene, a silazane, And these derivatives, an aromatic tertiary-amine compound, a styryl amine compound, An aromatic JIMECHIRI DIN system compound, a porphyrin system compound, a polysilane system compound, Conductive polymer oligomer, such as a poly (N-vinylcarbazole) derivative, an aniline system copolymer, a thiophene compound, a polythiophene, substitution, and an unreplaced polythiophene polystyrene sulfonate mixture, etc. may be mentioned, and they may be these mixtures. Especially Carbazole, triazole, oxazol, oxadiazole, Imidazole, a phenylenediamine, arylamine, fluorenone, A stilbene, silazanes and these derivatives, an aromatic tertiary-amine compound, Conductive polymer oligomer, such as a styryl amine compound, an aromatic JIMECHIRI DIN system compound, an aniline system copolymer, a

thiophene compound, a polythiophene, substitution, and an unreplaced polythiophene polystyrene sulfonate mixture, etc. are more preferred. Also in this, in respect of a hole transportation function, carbazole, triazole, oxazol, Oxadiazole, imidazole, a phenylenediamine, arylamine, Conductive polymer oligomer, such as fluorenone, silazanes and these derivatives, an aromatic tertiary-amine compound, a thiophene compound, substitution, and an unreplaced polythiophene polystyrene sulfonate mixture, etc. are still more preferred.

[0064]The material of an electron injectional compound, an electron-transport-property compound, and an electron injection nature and transportability compound should just be carrying out the owner of a function to pour in an electron from the negative pole, a function to convey an electron, and the function that carries out the barrier of the hole poured in from the anode either. As an example, pyridine, pyrazine, quinoline, quinoxaline, phenanthroline, Triazine, thieno pyrazine, benzimidazole benzoxazole, Benzotriazole, phenanthridine, triazole, oxazol, Oxadiazole, fluorenone, anthra quinodimethane, Antron, Diphenylquinone, thiopyrandioxide, rib diimide, full ORENIRIDEN methane, Various metal complexes etc. which make a ligand a metal complex of heterocyclic tetracarboxylic anhydrides, such as JISUCHIRIRU pyrazine, phthalocyanines and these derivatives, and naphthalene perylene, and an eight-quinolinol derivative, metal phthalocyanine and benzooxazol, and benzothiazole are mentioned. It may be used as a mixture or polymer. Especially Pyridine, pyrazine, quinoline, quinoxaline, phenanthroline, Triazine, phenanthridine, triazole, oxazol, oxadiazole, Heterocyclic tetracarboxylic anhydrides, such as fluorenone, phthalocyanines and these derivatives, and naphthalene perylene, These polymer, such as various metal complexes which make a ligand a metal complex, metal phthalocyanine and benzooxazol, and benzothiazole of an eight-quinolinol derivative, is more preferred. Also in this, pyridine, pyrazine, quinoline, quinoxaline, phenanthroline, A metal complex, metal phthalocyanines, and these polymer of triazine, triazole, oxazol, oxadiazole, fluorenone, phthalocyanines and these derivatives, and an eight-quinolinol derivative are still more preferred.

[0065]Although arylamine contained in an organic compound layer in this invention and its derivative usually act as hole pouring nature and a hole transportability compound, and host compounds, if it becomes polymers, acting also as an electron-transport-property compound is known. arylamine and its derivative — concrete — doria — reel amine and its derivative, N-phenylcarbazole, and its derivative are preferred, and N-phenylcarbazole and its derivative are used more preferably especially. These may be low molecular weight compounds, or may be high molecular compounds.

[0066]What is necessary is just to have the function to prevent what promotes element deterioration, such as moisture and oxygen, from invading into an element as a material of a protective layer. As the example, In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, aluminum, Metal, such as Ti and nickel, MgO, SiO₂, aluminum₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, Metallo oxides, such as TiO₂, MgF₂, LiF, AlF₃, Metal fluorides, such as CaF₂, polyethylene, polypropylene, polymethylmethacrylate, Polyimide, poly urea, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, A copolymer of poly dichlorodifluoroethene, chlorotrifluoroethylene, and dichlorodifluoroethene, A copolymer produced by making carry out copolymerization of the monomer mixture containing tetrafluoroethylene and at least one sort of comonomers, a fluorine-containing copolymer which has cyclic structure in a copolymerization main chain, an absorptivity substance of 1% or more of water absorption, a dampproof substance of 0.1% or less of water absorption, etc. are mentioned.

[0067]Also about a formation method of a protective layer, there is no limitation in particular and For example, chemical vapor deposition (CVD method), A vacuum deposition method, sputtering process, a reactive-sputtering method, a molecular beam epitaxy (MBE) method, The ionized cluster beam method, the ion plating method, the plasma polymerizing method (the high-frequency excitation ion plating method), plasma CVD method, a laser CVD method, a heat CVD method, a gas source CVD method, the ink jet method, print processes, a coating method, and a replica method are applicable.

[0068]

[Example] Although an example is given to below and this invention is concretely explained to it, thereby, this invention is not limited.

The bottom of an example 1 (composition of illustration compound 5) nitrogen air current, 1.6064 g (2.50mmol) of 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl 1,3,2-dioxag ****- 2-yl)-9,9-di-normal octyl fluorenes, 1.3711 g (2.50mmol) of 2,7-dibromo-9,9-di-normal octyl fluorenes, 11 ml of toluene, and 0.125 g (0.31mmol) of TORIKA prill ylmethyl ammoniumchloride were put in, and it stirred at the room temperature for 10 minutes. Subsequently, 0.015 g (0.012mmol:0.26-mol%) of tetrakis (triphenylphosphine) palladium was added, and it stirred at the room temperature for 10 minutes. Subsequently, 4.17 ml of 2M sodium carbonate solution was added, and it stirred strongly for 2 hours, flowing back gently. Subsequently, 4.17 ml of toluene was added, and it stirred for further 15 hours, flowing back. Subsequently, it stirred for further 9 hours, having added 5 ml of toluene and flowing back. subsequently -- as an end processing agent -- The pyridine- 3 - boronic -- acid -- 0.138 g (1.125mmol) was added, it stirred flowing back for 15 hours, and subsequently 0.084 g (0.53mmol) of 3-bromopyridine was added, and it stirred, flowing back for 5 hours. After ending reaction, after adding and diluting 20 ml of toluene, the reaction mixture was cooled to the room temperature, and reprecipitation refining was dropped and carried out, stirring in the solution of methanol:water =10:1 (volume ratio): After filtering and collecting the obtained polymer, methanol and water washed several times. Subsequently, vacuum drying was carried out at the room temperature, and polymer of the illustration compound 5 was obtained. The average molecular weight (Mw) 76000 (polystyrene conversion), the number average molecular weight (Mn) 31000 (polystyrene conversion), ionization potential (IP) 5.80-eV, 3.0 eV of electron affinity, and energy gap 2.80eV, the luminescence maximum wavelength of 416 nm of a solution,

absorption maximum wavelength of 390 nm (inside of chloroform, 1×10^{-7} mol/l).

[0069] The 2,7-dibromo-9,9-di-normal octyl fluorene of example 2 (composition of the illustration compound 6) Example 1 is replaced with 4,7-dibromo-2,1,3-benzo thiadiazole, As an end processing agent, except having used 4-bromobenzofuran and 2,1,3-benzooxazol- 4 ***** it, refined by having polymerized like Example 1, and the polymer of the illustration compound 6 was obtained, respectively. The average molecular weight (Mw) 16000, the number average molecular weight (Mn) 9000, ionization potential (IP) 5.86eV, 3.49 eV of electron affinity, and energy gap 2.37eV, the luminescence maximum wavelength of 545 nm of a solution, the absorption maximum wavelength of 449 nm (inside of chloroform, 1×10^{-7} mol/l).

[0070] The 2,7-dibromo-9,9-di-normal octyl fluorene of example 3 (composition of the illustration compound 7) Example 1 is replaced with N,N'-Jl (4-bromophenyl)-N,N'-diphenylbenzidine, As an end processing agent, except having used 2-bromo thieno thiophene and thieno ***** 2 ***** it, refined by having polymerized like Example 1, and the polymer of the illustration compound 7 was obtained, respectively. The average molecular weight (Mw) 47000, the number average molecular weight (Mn) 20000, ionization potential (IP) 5.56eV, 2.66 eV of electron affinity, and energy gap 2.90eV, the luminescence maximum wavelength of 431 nm of a solution, the absorption maximum wavelength of 376 nm (inside of chloroform, 1×10^{-7} mol/l).

[0071] Example 4. (Composition of the illustration compound 1) The 2,7-screw of Example 1. (4,4,5,5-tetramethyl 1,3,2-dioxag ****- 2-yl) A-9,9-di-normal octyl fluorene 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl 1,3,2-dioxag ****- 2-yl)-1, Except having replaced the 2,7-dibromo-9,9-di-normal octyl fluorene with 2,5-dibromo-1,4-di-normal decyloxy benzene, with 4-di-normal decyloxy benzene, it refined by having polymerized like Example 1, and the polymer of the illustration compound 1 was obtained with it. The average molecular weight (Mw) 8000, the number average molecular weight (Mn) 5000, ionization potential (IP) 5.85eV, 2.81 eV of electron affinity, and energy gap 3.04eV, the luminescence maximum wavelength of 414 nm of a solution, the absorption maximum wavelength of 358 nm (inside of chloroform, 1×10^{-7} mol/l).

[0072] On the ITO board which carried out example 5 (creation of light emitting device) washing, Baytron P (a PEDOT/PSS solution (poly(3, 4) ethylene dioxythiophene polystyrene sulfonate dope object) / Beyer company make) 1000 rpm, After carrying out a spin coat in 30 seconds, vacuum drying was carried out at 150 ** for 1.5 hours, and hole pouring / transportability film was created (about 100 nm of thickness). The spin coat (1000 rpm, 20 seconds) of the solution

which besides melted 40 mg of the illustration compound 5 in 4 ml of xylene was carried out (about 100 nm of thickness). Subsequently, the mask (mask in which an emission area is set to 5 mm x 5 mm) patterned on this organic thin film is installed. After vapor-depositing calcium by 250 nm of thickness within an evaporation apparatus, aluminum was vapor-deposited by 300 nm of thickness (1.0×10^{-3} Pa - 1.3×10^{-3} Pa), and the light emitting device was created. The luminescent characteristic was measured as follows. ITO using TOYO sauc major unit 2400 type The anode, The above-mentioned calcium: Impress a direct-current constant voltage to a light emitting device, and it was made to emit light by using aluminum as the negative pole, and luminance meter BM-8 of TOPCON CORP. was used for luminosity, Hamamatsu Photonics spectrum analyzer PMA-11 was used for the luminous wavelength, and it measured.

[0073] In order to evaluate the endurance at the time of high temperature preservation, the produced element was made to emit light after 3-hour neglect under the conditions of 60 % and 20% relative humidity, and relative luminance (by the driver voltage 10V, luminosity immediately after element production is set to 100, and it displays by making temporality of after luminosity into a relative value) was measured. The measurement result is as follows. The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 4V, in 5V, showed the current density of 287 mA/cm², and showed dark blue light with dramatically sufficient color

purity by the luminosity of 81 cd/m². Maximum luminous wavelength λ_{max} (es) were 440 nm, a chromaticity coordinate (0.153-0.060), and 0.05% of external quantum efficiency. The relative luminance after temporality was 85.

[0074] The element was created like Example 5 except having replaced the illustration compound 5 of comparative example 1 Example 5 with the comparison compound 1 which processed the polymer backbone end by the benzene ring. The luminescent characteristic was measured like Example 1. The measurement result is as follows.

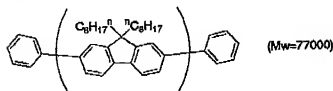
[0075] The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 4V, in 5V, only showed the current density of 108 mA/cm², and only showed the luminosity of 11 cd/m². The luminescent color was light blue - blue-green. Maximum luminous wavelength λ_{max} showed 422 nm, 483 nm, and with a half breadth of 125 nm luminescence, and has changed from the luminescent characteristic in a solution a lot (the luminescence maximum wavelength in a solution being about 416 nm, and half breadth being about 40 nm). a chromaticity coordinate — dramatically — color purity — having fallen (0.178-0.264) — it was shown.

External quantum efficiency was only 0.01% (it measures by 10V and 97 cd/m²). The relative luminance after temporality was 65.

[0076]

[Formula 7]

比較化合物1.



[0077] The element was created like Example 1 except having replaced 40 mg of the illustration compound 5 of example 6 Example 5 with a : with a compound [for an illustration compound 5:examination] for compound 1:examination of 2= 30.4 mg 8 mg : 1.6 mg mixture (about 100 nm of the total thickness). The luminescent characteristic was measured like Example 1. The measurement result is as follows.

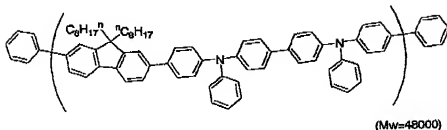
[0078] The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 3V, in 4V, showed the current density of 219 mA/cm², and showed green emission by the luminosity of 1010 cd/m². Maximum luminous wavelength λ_{max} (es) were 531 nm, a chromaticity coordinate (0.364-0.582), and 0.13% of external quantum efficiency. The relative

luminance after temporality was 88.

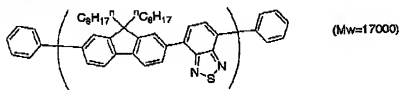
[0079]

[Formula 8]

試験化合物1.



試験化合物2.



[0080]The element was created like Example 6 except having replaced the illustration compound 5 of comparative example 2 Example 6 with the comparison compound 1 (about 100 nm of the total thickness). The luminescent characteristic was measured like Example 1. The measurement result is as follows.

[0081]The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 3V, in 4V, only showed the current density of 62 mA/cm², and only showed the green emission of the luminosity of 568 cd/m². Maximum luminous wavelength λ_{max} showed 530 nm and a chromaticity coordinate (0.338-0.592). Since 0.26% and the current value of external quantum efficiency were small, it showed the seemingly high value. The relative luminance after temporality was 55.

[0082]Although the details of the mechanism of improvement in the element characteristic by using the compound of this invention are not yet clear, to one, according to the heterocycle combined with the polymer backbone end. It assumes at present that a certain interaction arises between negative pole metal, and the character of the electron injection from the negative pole is improved, that the interaction between polymer chains is eased by one more by an interaction with the negative pole, and excimer generation is controlled, etc.

[0083]

[Effect of the Invention]It became clear that a high current value and bright luminescence are shown, the excimer formation by the interaction between polymer backbone is checked, and the element of good color purity can be created by using the compound of this invention from the above-mentioned result. The brightness lowering after high temperature storage can provide the element which was small excellent in endurance. Creation of the lamination type element by a spreading process can be realized, and it is useful practically.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293888

(P2002-293888A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テ-スト (参考)
C 0 8 G 61/00		C 0 8 G 61/00	3 K 0 0 7
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 J 0 0 2
101/00		101/00	4 J 0 3 2
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
		審査請求 未請求	請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-96565 (P2001-96565)

(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001.3.29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県足柄下郡中田210番地

(72) 発明者 荒木 勇巳

神奈川県足柄下郡中田210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁護士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規重合体、それを利用した発光素子用材料および発光素子

(57) 【要約】

【課題】 電界発光素子においてキャリア注入性、輸送性、発光効率、発光効率、色純度の高い重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される重合体およびそれを含有することを特徴とする発光素子用材料および発光素子。

【化1】

(式中、Ar¹は置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を、Ar²はAr¹または共役不飽和基を、Hetはヘテロアリアル基をそれぞれ表す。)

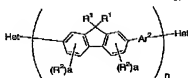
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表される重合体。

【化1】



一般式 (I)



一般式 (II)

(式中、nは5以上の数を、Ar¹はAr²または共役不飽和基を表す。R¹、R²は置換基を表す。aは独立に0から3までの数を表す。Hmはヘテロアール基を表す。)

【請求項3】 請求項1または2に記載の重合体を少なくとも一つ有することを特徴とする発光素子用材料。

【請求項4】 請求項1および/または2に記載の重合体を、組成成分が2種以上のブレンドポリマーとして使用することを特徴とする発光素子用材料。

【請求項5】 一切の電荷周りに発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項1または2に記載の重合体を含むことを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高いキャリア注入性、キャリア輸送性を有する重合体、半導体素子用材料、それを利用した半導体素子、電気エネルギーを光に変換して発光できる有機電界発光素子（以下、発光素子と称する）用材料および発光素子に関し、電子回路、トランジスタや表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、光線光源、読み取り光源、記録、画像、インテリジェントデバイス等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 今、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、なかでも発光素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、将来有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の高電圧により有機電界が形成された発光素子（側鎖型素子）（アブライド フィジックス レターズ、51巻、913頁、1987年）や、ポリマー系素子（Nature, Vol. 356, 5 March 1992, 47項）が知られている。

(式中、Ar¹は置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を、Ar²はAr¹または共役不飽和基を、Hmはヘテロアール基をそれぞれ表す。)

【請求項2】 下記一般式 (II) で表される重合体。

【化2】

【0003】 なかでもポリマー系材料による発光素子の作成は、製造プロセスが簡便であるため、これまで種々の検討がなされてきたが、更なる駆動電圧の低下、キャリア移動度の向上、発光効率の向上が望まれていた。またポリマー系発光材料を使用する場合、素子作成直後あるいは駆動または経時により、ポリマー鎖間の相互作用によってエキサイマーが形成され、発光源長が溶媒状態より長くなるという問題が生じる場合があった。

【0004】 また長時間経過後に駆動した場合や連続駆動時に、駆動の低下が起きやすいなど耐久性でも問題があり、ポリマー系素子は実用に供するには多くの問題を抱えていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、製造工程、加工性、大面積化に有利なポリマー系材料を使用した場合の上記の問題を解決するべく、低電圧駆動、高輝度、高発光効率の特性を有し、かつ高信頼性・耐久性を有する新規な発光素子の提供にある。また電子デバイス材料として、ホールまたは電子を高い移動度で注入・輸送し、膜構成が簡便な材料を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題は下記の発明の手段により達成された。

1. 下記一般式 (I) で表される重合体。

【0007】

【化3】



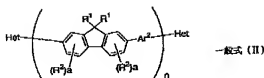
一般式 (I)

【0008】 (式中、Ar¹は置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を、Ar²はAr¹または共役不飽和基を、Hmはヘテロアール基をそれぞれ表す。)

2. 下記一般式 (II) で表される重合体。

【0009】

【化4】



一般式 (II)

【0010】式中、 n は5以上の数を、 $A r^1$ は $A r^2$ または共役不飽和基を表す。 R^1 、 R^2 は置換基を表す。

a は独立に0から3までの数を表す。 $H o t$ はヘテロアリアル基を表す。

3. 前記1または2に記載の重合体を少なくとも一つ有することを特徴とする発光素子用材料。

4. 前記1および/または2に記載の重合体を、総成分数が2種以上のブレンドポリマーとして使用することを特徴とする発光素子用材料。

5. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が前記1または2に記載の重合体を含有することを特徴とする発光素子。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「〜」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0012】本発明者は観望検討を巡れた結果、低電圧駆動、高輝度、高発光効率の特性を有し、かつ高温度保存耐久性を有する材料を開発するために、上記1および2に示されるような、ポリマー主鎖末端をヘテロアリアル基でエンドキャップ（末端処理）した重合体を開発するに至った。本重合体の主鎖部分は、米特許第、第5,777,070号等に開示されているが、ポリマー主鎖末端をヘテロアリアル基でエンドキャップした重合体等はこれまで知られていなかった。また、ポリマー主鎖末端をヘテロアリアル基でエンドキャップした重合体を発光材料として使用する用途およびこれを使用した発光素子もこれまで全く知られていなかった。

【0013】本発明の一般式(1)の化合物について詳細に説明する。式中、 $A r^1$ としては炭素数6〜20の単環式または多環式の芳香族炭化水素基が好ましく、なかでもフェニレン、ナフチレン、フルオレン、アセナフテン、フェナンスレン、アンズラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クリセン等の基がより好ましく、フェニレン、ナフチレン、フルオレン、フェナンスレン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ルブレン等の基が特に好ましい。

【0014】 $A r^2$ は、 $A r^1$ または共役不飽和基であり、内部の共役系に二重結合、三結合、および/または芳香族環を有するものが好ましく、この中でエチレン、アセチレン、炭素数6〜20の単環式または多環式の芳香族炭化水素基、炭素数2〜10の単環式または多

環式のヘテロ芳香族基、三環の芳香族アミン等が好ましい。

【0015】芳香族炭化水素系の基としては、フェニレン、ナフチレン、フルオレン、アセナフテン、フェナンスレン、アンズラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クリセン等の基が特に好ましい。

【0016】ヘテロ芳香族基としては、5員環化合物では、フラン、チオフエン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピラゾール、6員環化合物では、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、タトラゼン、ペンゾ環系では、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キノザリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、多環縮環系では、フェナジン、フェナンスリン、アクリジン、カルバゾール、ジフェニレンオキシド等が特に好ましい。

【0017】三級アリアルアミンとしては、トリフェニルアミン、 N 、 N' −ジフェニルベンジジン、 N 、 N' −ジフェニル−1,4−フェニレンジアミン、ジフェニルナフチルアミン等が特に好ましい。

【0018】上記ヘテロ環及び三環の芳香族アミンは、同様の基または芳香族炭化水素基で置換されていても良い。これらの基と縮環構造を形成しても良い。一般的に、オレフィン系、アリアルアミン系、芳香族基、ヘテロ芳香族基の何れにしても、本発明の目的に対しては炭素数30までの基が好ましく使用される。また、これらの基はポリマーの光吸収、イオン化ポテンシャル、および/または電子的性質を特別な用途のために最適化するべく選択される。

【0019】上記 $A r^1$ と $A r^2$ は、それぞれ一つ以上の置換基を有していても良く、ポリマーの溶解性、プロセス特性を最適化するように選択される。置換基の例として例えば、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数1〜20の(チオ)アルコキシ基、炭素数1〜20の(チオ)アリアルオキシ基、シアノ基、フルオロ基、クロロ基、炭素数1〜20のアルコキシカルボニル基、炭素数1〜20のアリアルオキシカルボニル基、ホリ(アルキレンオキシ)基、炭素数1〜20のアルキルホルミル基、炭素数1〜20のアリアルホルミル基が好ましく、炭素数1〜16のアルキル基、炭素数1〜16のアルコキシ基、炭素数1〜8のポリアルキレンオキシ基、シアノ基がより好ましく、炭素数1〜14のアルコキシ基が特に

好ましい。

【0020】一般式(1)において、Heはヘテロアール基を表す。Heは、それぞれ独立に、炭素数25までのヘテロアール基が好ましい。ヘテロ原子として、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を一種以上含有する5員環、6員環、または多環縮環構造を有するものがより好ましい。

【0021】一般式(1)のHeとして具体的には、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、トリアゾール、チアゾール、イソチアゾール、インドール、イミダゾール、オキサジアゾール、テアジアゾール、ピラゾール、ビリジン、ピリダジン、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キノサリン、フタラジン、ベンズテアジアゾール、ベンズトリアゾール、フェナジン、フェナンスリジン、アクリジン、カルバゾール、ベンズオキサジアゾールがより好ましく、フラン、チオフェン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアゾール、インドール、テアジアゾール、ビリジン、ピリジン、ピラジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、ベンズオキサジアゾール等の基が更に好ましい。また、上記ヘテロ環は、同様の基、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基または芳香族炭化水素基で置換されていても良い。これらの基と環構造を形成していても良い。

【0022】本発明の一般式(II)の化合物について詳細に説明する。R¹としては、炭素数1から20までのアルキル基、一つ以上の窒素原子、酸素原子、硫黄原子または炭素原子を含有する炭素数1から20までのアルキル基、炭素数4から16までのアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から16までのアリーロキシ基が好ましく、フルoren環の9位炭素原子と結合し炭素数5から20の環構造を、あるいは酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含有する炭素数4から20の環構造を形成して良い。

【0023】R²として、炭素数1から16までのアルキル基、炭素数1から16までのボリアルケンオキシ基、炭素数4から8までのアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から14までのアリーロキシ基が好ましく、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノルマルデシル基、ノルマルヘキサデシル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ノルマルプロピルカルボニルオキシ基、イソプロ

ピルカルボニルオキシ基、ノルマルブチルカルボニルオキシ基、イソブチルカルボニルオキシ基、ノルマルヘキシルカルボニルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基が特に好ましい。

【0024】R³としては、それぞれ独立に、炭素数1から20までのアルキル基、炭素数1から20までのアルキルカルボニルオキシ基またはシアノ基が好ましく、炭素数1から16までのアルキル基、炭素数1から16までのチオエーテル基、炭素数1から16までのアルキルカルボニルオキシ基またはシアノ基がより好ましく、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノルマルデシル基、ノルマルヘキサデシル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ノルマルプロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ノルマルブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、ノルマルヘキシルオキシ基、ノルマルオクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノルマルデシルオキシ基、ノルマルヘキサデシルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ノルマルプロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ノルマルブチルチオ基、イソブチルチオ基、ノルマルヘキシルチオ基、ノルマルオクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノルマルデシルチオ基、ノルマルヘキサデシルチオ基、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ノルマルプロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、ノルマルブチルカルボニルオキシ基、イソブチルカルボニルオキシ基、ノルマルヘキシルカルボニルオキシ基、ノルマルオクチルカルボニルオキシ基、2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基、ノルマルデシルカルボニルオキシ基、ノルマルヘキサデシルカルボニルオキシ基、シアノ基が特に好ましい。

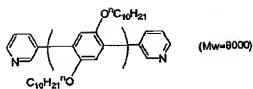
【0025】He²としては、上記一般式(1)の説明の中で述べたのと同様の基が好ましい。Ar²としては、上記一般式(1)の説明の中で述べたのと同様の基が好ましく、aは独立に0から3までの数を表す。ポリマーの重合度nとしては、5〜1000000が好ましく、10〜1000000がより好ましく、20〜1000000が特に好ましい。

【0026】本発明に用いられる一般式(1)および一般式(II)で表される化合物のうち特に有効な代表的な化合物例を示す。

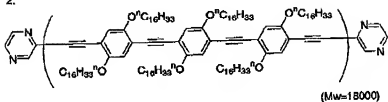
【0027】

【化5】

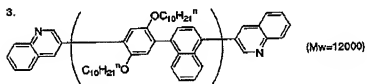
1.



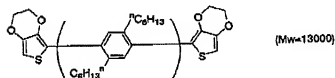
2.



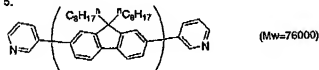
3.



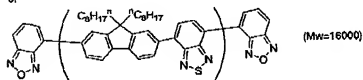
4.

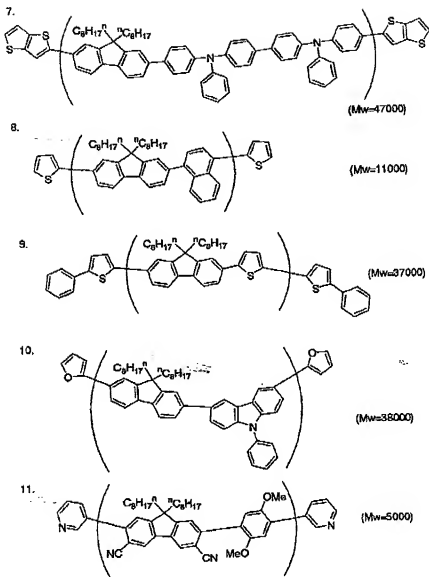


5.



6.





【0029】上記の一般式(1)および一般式(11)で表される重合体の製造方法について説明する。重合の方法は、米国特許、第5,777,070号等に関連されている方法や、*Macromolecules*, 1997年, 30巻, 7686-7691項等に記載されている方法に従って行うことができる。

【0030】二官能の環状炭素と芳香族ハロゲン化物のカップリング反応により重合を行う場合、両モノマーの比率(モル比)は、0.90:1.10~1.00:1.00が好ましく、0.95:1.05~1.00:1.00がより好ましく、0.98:1.02~1.00:1.00が特に好ましい。

【0031】使用する溶媒は、各モノマーを少なくとも

1質量%以上、好ましくは2質量%以上溶解して溶液をなすものが好ましく、より好ましくは、炭素数6~20までの芳香族炭化水素溶媒、特に、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、アニソール、またはこれらのフッ素化合物が好ましいがトルエンが最も好適に使用される。

【0032】使用する溶媒の量は、重合の進行により増粘する反応混合物を効果的に攪拌出来るように選択されるが、一般的にはモノマー1gに対して1~100mlが好ましく、3~50mlがより好ましく、5~20mlが特に好ましい。

【0033】使用する塩基としては、水溶性有機塩基が好ましく、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素

塩がより好ましく、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムが特に好ましい。使用する溶媒の水中の濃度としては、1～10規定が好ましく、1～5規定がより好ましく、1～3規定が特に好ましい。使用する塩基の量としては、ハロゲン化塩モノマーに対して、1～10当量が好ましく、1～5当量がより好ましく、1～3当量が特に好ましい。

【0034】使用する重合触媒としては、パラジウム触媒が好ましく、Pd (II) 塩またはゼロ価パラジウム (Pd (0)) がより好ましく、酢酸パラジウム、またはテトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウムが特に好ましい。使用する重合触媒の量としては、モノマー1モルに対して、 1×10^{-4} ～ 1×10^{-2} モルが好ましく、 1×10^{-4} ～ 1×10^{-2} モルがより好ましく、 1×10^{-4} ～ 5×10^{-4} モルが特に好ましい。

【0035】相移動触媒の使用は、ポリマーの重合度を上げるのに、非常に効果的である。使用する相移動触媒としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、クラウンエーテル、クワタレン等が好ましく、テトラアルキルアンモニウムハライド、テトラアルキルアンモニウム硫酸系素塩、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等がより好ましく、テトラメチルアンモニウムハライド、ベンジルトリエチルアンモニウムハライド、トリカブプリルメチルアンモニウムクロライド等が特に好ましい。使用する相移動触媒の量としては、モノマー1モルに対し0.01モル～1モルが好ましく、0.01モル～0.5モルがより好ましく、0.05モル～0.3モルが特に好ましい。

【0036】重合反応の温度としては、使用する溶媒の沸点付近が好ましいが、室温～170℃が好ましく、室温～150℃がより好ましく、室温～130℃が特に好ましい。重合時間としては、1～50時間が好ましく、1～24時間がより好ましく、1～10時間が特に好ましい。生成するポリマーの重合度としては、5～10000が好ましく、10～100000がより好ましく、20～100000が特に好ましい。ポリマーの分散度は1.0～10が好ましく、1.0～7.0がより好ましく、1.0～5.0が特に好ましい。

【0037】重合させたポリマーの精製法も特に限定されないが、通常反応溶媒を直接あるいは上記の重合に用いた溶媒により希釈した後、貧溶媒に落下して再沈殿精製する方法が好ましい。貧溶媒としては、アルコール、水、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、ヘキサン、ヘプタンおよびこれらの混合溶媒がより好ましく、エタノール、メタノール、水、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、ヘキサンおよびこれらの混合溶媒がより好ましい。

【0038】本発明の一般式 (I) および/または (I

1) で表される重合体は、これらを含む発光素子用材料として使用する際に、ブレンドポリマー (複数成分のポリマーの混合物) として使用しても良い。混合するポリマーは、一般式 (I) および/または (II) 自体であっても良いし、ポリフェニレン、ポリフルオレン等の同種の共役ポリマーであっても良いし、他のポリマーでも良い。他のポリマーは、ポリビニルカルバゾール等のキャリア輸送性を有している半導体ポリマーであっても良いし、ポリアルキル (メタ) アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン等、実質的に物理・化学的影響を現れない不活性ポリマーであっても良い。上記の混合するポリマーは、ポリマー主鎖末端をエンドキャップしていても、してなくても良い。

【0039】一般式 (I) および一般式 (II) で表される重合体を少なくとも一つ有することを特徴とする発光素子用材料について説明する。なお、本発明において発光素子用材料とは、発光性化合物単体の役割、又は電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、およびホスト化合物といった複数の役割を担う材料を意味する。

【0040】本発明における重合体は、単一の成分からなるホモポリマーであっても良いし、多成分からなる共重合体であっても良い。また上述の様に、特定の可溶媒中でモノマーを重合させて得られたポリマーをそのまま、あるいは必要に応じて精製したものに使用しても良い。

【0041】またキャリア移動性の観点から一般式 (I) または一般式 (II) で表される重合体が電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホスト化合物およびこれらの複数の役割を担う事が好ましい。発光素子用材料または半導体素子用材料としてのポリマーのキャリア移動性の度合いも特に限定されないが、電界強度 $400 \sim 1000$ (V/cm)^{1/2} の範囲で、電子移動度およびホール移動度ともに 1.0×10^{-4} cm²・V⁻¹・s⁻¹ 以上の値が好ましく、 1.0×10^{-3} cm²・V⁻¹・s⁻¹ 以上の値がより好ましく、 1.0×10^{-2} cm²・V⁻¹・s⁻¹ 以上の値が特に好ましい。

【0042】一對の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機性化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が一般式 (I) または一般式 (II) で表される重合体を含む発光素子用材料としてのポリマーのキャリア移動性の度合いも特に限定されないが、電界強度 $400 \sim 1000$ (V/cm)^{1/2} の範囲で、電子移動度およびホール移動度ともに 1.0×10^{-4} cm²・V⁻¹・s⁻¹ 以上の値が好ましく、 1.0×10^{-3} cm²・V⁻¹・s⁻¹ 以上の値がより好ましく、 1.0×10^{-2} cm²・V⁻¹・s⁻¹ 以上の値が特に好ましい。

【0043】本発明の発光素子は、陽極と陰極の一對の

電極間、発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した構成であり、発光層のほか保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれ以外の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0044】有機化合物層は、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性および輸送性を兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物）、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性およびホール輸送性を兼ねる化合物（ホール注入性兼輸送性化合物）、電子注入性兼輸送性とホール注入性兼輸送性のそれぞれを兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物）、発光性化合物、ホスト化合物、電子供与性ドーパント、電子受容性ドーパント等から選択される幾つかの材料を含有して使用されるものである。

【0045】本発明の有機化合物層は高分子化合物のみで構成されてもよいし、高分子化合物と低分子化合物の混合物で構成されていてもどちらでもよい。

【0046】本発明の発光素子に使用する有機化合物層中に含まれる、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物、発光性化合物、ホスト化合物、電子供与性ドーパント、電子受容性ドーパントなどのこれらの化合物は、幾つかの機能を担う性質、部分が一つの分子中に含有されていてもよい。またそれぞれの機能が、別の分子に分けられていてもよい。

【0047】電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物が担う電子注入性および輸送性、ホール注入性および輸送性の寄与の割合は化合物により異なる値をとり得る。

【0048】本発明の有機化合物層の電子移動度は駆動電圧の観点から、境界電界 $400 \sim 1000$ ($V/\mu m$) の範囲で、 $3.0 \times 10^{-4} cm^2/V \cdot s$ 以上の値が好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} cm^2/V \cdot s$ 以上の値がより好ましく、 $5.0 \times 10^{-2} cm^2/V \cdot s$ 以上の値が特に好ましい。

【0049】有機化合物層の電子移動度は、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物の政府を構成するそれぞれの化合物自身がもつ電子移動度により規定されるが、これら化合物同士の混合量によっても電子移動度が規定される。該電子移動度の値を有する化合物としては、主としてヘテロ原子含有有機化合物、電子輸送性有機化合物、有機化合物錯体、有機金属錯体、共役系ポリマー、導電性ポリマー等が知られているが、上記電子移動度の値を満

たすものであれば特に限定される事はなく、適宜選択して使用できる。上記の例の中で、含窒素有機化合物、含酸素有機化合物、含硫黄有機化合物、含銅系有機化合物、含珪素有機化合物、含磷有機化合物、液晶性有機化合物、結晶性有機化合物、有機化合物錯体、有機金属錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、共役系ポリマー等が好ましく、中でもヘテロ原子含有芳香族有機化合物、ヘテロ原子含有芳香族有機化合物の電荷移動錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、液晶性有機化合物、結晶性有機化合物およびこれらの重合体、共役系ポリマー等がより好ましい。

【0050】本発明における電子移動度の測定は、タイム オフ フライト（以下、TOFと称す）法により測定した。TOF法については、シンセティック メタルズ (Synth. Met.) 111/112, (2000) 331ページの記載を参照できる。

【0051】本発明の有機化合物層に用いられる化合物のイオン化ポテンシャルは、通常は最小値をもつ化合物により決まる。該化合物のイオン化ポテンシャルはホール注入性の観点で $4.7 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが好ましく、 $4.8 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることがより好ましく、 $4.9 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが更に好ましく。本発明の有機化合物層に用いられるアリアルールミン錯体のイオン化ポテンシャルも同様にホール注入性の観点で $5.0 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが好ましく、 $5.1 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることがより好ましく、 $5.2 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが更に好ましい。

【0052】本発明の有機化合物層を使用する場合には、PEDOT-PSS膜（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸ドープ体）のような水系塗布した膜層の上に本発明の有機化合物層を設けてもよい。本発明の有機化合物層を設ける場合には、低分子溶液プロセスでもよいし、塗布プロセスでもよい。塗布プロセスの場合、好ましい塗布溶媒としては水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、酢酸、酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランおよびこれらの混合溶媒が好ましく、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレンジグリコール、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランおよびこれらの混合溶媒がより好ましい。

【0053】層間はホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物などにホールを供給するものであり、金属、合金、金属錯体、導電性化合物、またこれらの混合物などを用いる

ことができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、錫ドープ酸化インジウム(ITO)等の導電性金属酸化物、もしくは金、銀、タングステン、ニッケル等の金属、およびこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物、または無機導電性物質(炭素系、硫化物、硫化物など)、有機導電性材料(ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなど)、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物、有機導電性材料、またはこれらの積層物であり、生産性、高導電性、透明性等の点からITOまたはITO/PEDOT-PPS積層物がより好ましい。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm~50 nmの範囲のものが好ましく、より好ましくは、50 nm~1 μmであり、更に好ましくは100 nm~500 nmである。

【0054】陽極は通常、ソーダライムガラス、黒アルカリガラス、透明電極基板などの上に陽極化したものが用いられる。ガラスを出る場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、黒アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを採用する等が好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保持するのに1分であれば十分に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以下、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陰極の作成には材料によって様々な方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾルゲル法など)、ITO分散物の塗布などの方法で形成される。陰極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げて発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0055】陰極は電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物などに電子を供給するものであり、これらの化合物やマトリクス化合物との溶解性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択される。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、有機金属塩またはこれらの混合物または炭素質物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属(例えばLi、Na、K等)およびそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属(例えばMg、Ca等)およびそのフッ化物または酸化物、金、銀、鉛、アンチモン、ナトリウム-アルカリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-鉛合金またはそれらの混合金属、インジウム、インテリウム等の希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機化合物等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニ

ウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-鉛合金またはそれらの混合金属、有機リチウム塩等である。

【0056】陰極は、上記化合物および混合物の単層構造だけでなく、上記化合物および混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm~50 μmの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm~1 μmであり、更に好ましくは100 nm~1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。また複数の金属を同時に蒸着して合金電層を形成することも可能であり、またあらかじめ調製した合金を蒸着させてもよい。陰極および陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、15 Ω/□以下が好ましい。

【0057】発光性化合物は、電界印加時に陽極またはホール注入層、ホール輸送層からホールを注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機構を、注入された電荷を移動させる機構、ホールと電子の再結合の場を提供して発光させる機構を有するものであれば何れでもよく、一価陽イオンまたは三価受動陽イオンのいずれから発光するものでもよい。発光性化合物として好ましくは共役系不飽和化合物またはオルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体が挙げられるが、他の発光材料を併用していてもよい。発光材料は電極を用いても低分子材料を用いてもよい。具体的には下記に挙げる化合物等を用いることができる。

- 【0058】(a) ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルメタンジエン、テトラフェニルメタンジエン、ナフタリイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルグジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチルアルミン、芳香族ジメチルアミン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など。
(b) 8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体など。
(c) ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンピレン、およびこれらの誘導体またはポリマー化合物など。
(d) オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など。

【0059】前記化合物の中でも、好ましく用いられる化合物は以下のとおりである。スチルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルメタンジエン、テトラフェニルメタンジエン、クマリン、ペリレン、オキサジアゾール、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、シクロペンタジ

エン、スチルルアミン、芳香族ジメチルジエン化合物、ビレン、およびこれらの誘導体など；8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土錯錯体に代表される各種金属錯体など；ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、およびこれらの置換されたポリマー化合物など；オルトメタル化金属錯体またはポリフィリン金属錯体など；

【0060】結晶化合物の中でも、更に好ましく用いられる化合物は以下のとおりである。スチルルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、タトラフェニルブタジエン、クマリン、ペリレン、オキサジアゾール、ビススチルルアントラセン、スチルルアミン、芳香族ジメチルジエン化合物、ビレン、およびこれらの誘導体など；8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土錯錯体に代表される各種金属錯体など；ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレンおよびこれらの置換されたポリマー化合物など；オルトメタル化金属錯体またはポリフィリン金属錯体など；

【0061】有機化合物層の厚さは特に限定されるものではないが、通常1nm〜5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm〜1μmであり、更に好ましくは10nm〜500nmである。

【0062】有機化合物層の形成方法は、特に限定されるものではないが、蒸気加熱法、電子ビーム、スパッタリング、分子蒸着法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、乾等法、LB（ラングミュアブロッグ）法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱法、コーティング法、インクジェット法、印刷法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0063】ホール注入性、ホール輸送性化合物は、陽極からホールを注入する機能、ホールを輸送する機能、陰極から注入された電子を駆逐する機能のいずれか有しているものであればよく、重合体を用いても低分子化合物を用いてもよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラジン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換アルカン、スチルルアントラセン、フルオレノ

ン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチルルアミン化合物、芳香族ジメチルジエン系化合物、カルバゾール系化合物、ポリシラジン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニン系系化合物、チオフェニル化合物、ポリチオフェン、置換および無置換ポリチオフェンポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられ、またこれらの混合物であってもよい。とりわけカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フェニレンジアミン、アリールアミン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチルルアミン化合物、芳香族ジメチルジエン系化合物、アニン系系化合物、チオフェニル化合物、ポリチオフェン、置換および無置換ポリチオフェンポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等がより好ましい。この中でも、ホール輸送機能の点でカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フェニレンジアミン、アリールアミン、フルオレノン、シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェニル化合物、置換および無置換ポリチオフェンポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等が更に好ましい。

【0064】電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入されたホールを駆逐する機能のいずれか有しているものであればよい。具体例としては、ピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、チエノピラジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾトリアゾール、フェアントリジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルケノン、チオピラジンオキシド、カルビジミド、フルオレニルジメタン、ジスチルルピラジン、フラクロニウム、およびこれらの誘導体、ナフタレンピリレン等の複素環トラカロンベンズ水、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾジアゾールを配位したとすると各種金属錯体等が挙げられる。混合物またはポリマーとして使用してもよい。とりわけピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、フェアントリジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、フラクロニウム、およびこれらの誘導体、ナフタレンピリレン等の複素環トラカロンベンズ水、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾジアゾールを配位したとすると各種金属錯体等およびこれらのポリマーがより好ましい。この中でもピリジン、ピラジン、キノリ

ン、キノキサリン、フナンスロリン、トリアジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニンおよびこれらのポリマーが更に好ましい。

【0065】本発明における有機化合物層に含有されるアリアルアミンおよびその誘導体は、通常はホール注入性およびホール輸送性化合物、ホスト化合物として作用するが、高分子になると電子輸送性化合物としても作用することが知られている。アリアルアミンおよびその誘導体は、具体的にはトリアリアルアミンおよびその誘導体、*N*-フェニルカルバゾールおよびその誘導体が好ましく、中でも*N*-フェニルカルバゾールおよびその誘導体がより好ましく用いられる。これらは低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

【0066】保護層の材料としては、水分や酸素等の蒸気劣化を促進するものが膜内へ侵入するのを防止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、*I*₂、*S*₂、*Pb*、*As*、*Sn*、*Bi*、*Al*、*Ag*、*Al*、*Ti*、*Ni*等の金属、*MgO*、*SiO*、*SiO*₂、*Al*₂*O*₃、*Al*₂*O*₃、*Gd*₂*O*₃、*NiO*、*CaO*、*BaO*、*Fe*₂*O*₃、*Y*₂*O*₃、*TiO*₂等の金属酸化物、*MgF*₂、*LiF*、*AlF*₃、*CaF*₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に鎖状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0067】保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば化学蒸着法(CVD法)、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エビタキシ(MBE)法、クラスターイオンビーム法、イオンブレーティング法、プラズマCVD法、高周波励起イオンブレーティング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、インクジェット法、印刷法、コーティング法、転写法を適用できる。

【0068】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例1

(例示化合物5の合成) 窒素気流下、2-7ピス

(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボララン-2-イル)-9, 9-ジ-ノルマルオクチルフルオレン1. 8064g (2. 50mmol)、2-7-ジプロモ-9, 9-ジ-ノルマルオクチルフルオレン1. 3711g (2. 50mmol)、トルエン11m

1、トリカブリアルキルメチルアンモニウムクロライド0. 125g (0. 31mmol)を入れ室温で10分攪拌した。次いでテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム0. 015g (0. 012mmol: 0. 26mol%)を加え、室温で10分攪拌した。次いで2M炭酸ナトリウム水溶液4. 17mlを加え、緩やかに還流しながら二時間強く攪拌した。次いでトルエン4. 17mlを加え、還流しながら更に15時間攪拌した。次いでトルエン5mlを加え還流しながら更に9時間攪拌した。次いで、末端処理剤として、ピリジン3-プロピルアジッド0. 138g (1. 125mmol)を加え15時間還流しながら攪拌し、次いで3-プロモピリジン0. 084g (0. 53mmol)を加え5時間還流しながら攪拌した。反応終了後、トルエン20mlを加え希釈した後、反応混合物を室温で冷却し、メタノール: 水=10: 1(容積比)の溶液の中に攪拌しながら滴下し、再沈殿精製した。得られたポリマーを濾過して集めた後、メタノール、水で数回洗浄した。次いで室温で真空乾燥して、例示化合物5のポリマーを得た。質量平均分子量(Mw)76000(ポリスチレン換算)、数平均分子量(Mn)31000(ポリスチレン換算)、イオン化ポテンシャル(IP)5. 80eV、電子親和力3. 0eV、エネルギーギャップ2. 80eV、溶液の発光極大波長416nm、吸収極大波長390nm(クロロホルム中、 1×10^{-4} mol/l)。

【0069】実施例2

(例示化合物6の合成) 実施例1の2, 7-ジプロモ-9, 9-ジ-ノルマルオクチルフルオレンを4, 7-ジプロモ-2, 1, 3-ベンゾチアジ-9-イルに代え、炭酸塩処理としてそれぞれ、4-プロモベンゾフラジン、2, 1, 3-ベンゾオキサゾール-4-イル-プロピルアジッドを使用した以外は実施例1と同様にして重合、精製を行い、例示化合物6の重合体を得た。質量平均分子量(Mw)16000、数平均分子量(Mn)9000、イオン化ポテンシャル(IP)5. 86eV、電子親和力3. 49eV、エネルギーギャップ2. 37eV、溶液の発光極大波長545nm、吸収極大波長449nm(クロロホルム中、 1×10^{-4} mol/l)。

【0070】実施例3

(例示化合物7の合成) 実施例1の2, 7-ジプロモ-9, 9-ジ-ノルマルオクチルフルオレンを*N*, *N'*-ジ(4-プロモフェニル)-*N*, *N'*-ジフェニルベンジジンに代え、末端処理剤としてそれぞれ、2-プロモチエノチオフェン、チエノチエノ-2-イル-プロピルアジッドを使用した以外は実施例1と同様にして重合、精製を行い、例示化合物7の重合体を得た。質量平均分子量(Mw)47000、数平均分子量(Mn)20000、イオン化ポテンシャル(IP)5. 56eV、電子親和力2. 66eV、エネルギーギャップ2. 90

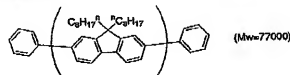
eV、溶液の発光最大波長431nm、吸収最大波長376nm(クロロホルム中、 1×10^{-4} mol/l)。

【0071】実施例4

(例示化合物1の合成) 実施例1の2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-9, 9-ジ-ノルマルオクタフルオレンを2, 5-ビス(4, 4, 5, 5, 5-ペントメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-1, 4-ジ-ノルマルデシルオキシベンゼンに、2, 7-ジプロモ-9, 9-ジ-ノルマルオクタフルオレンを2, 5-ジプロモ-1, 4-ジ-ノルマルデシルオキシベンゼンに代えた以外は実施例1と同様にして重合、精製を行い、例示化合物1の重合体を得た。質量平均分子量(Mw)8000、数平均分子量(Mn)5000、イオン化ポテンシャル(IP)8.85eV、電子親和力2.81eV、エネルギーギャップ3.04eV、溶液の発光最大波長414nm、吸収最大波長358nm(クロロホルム中、 1×10^{-4} mol/l)。

【0072】実施例5

(発光素子の作成) 洗浄したITO基板上に、Baylon P (PEDOT/PSS溶液(ポリ(3, 4)エチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸トープ塩)/バイエル社製)を1000rpm、30秒でスピコートした後、150℃で1.5時間真空乾燥し、ホール注入/輸送性膜を作成した(膜厚約100nm)。この上に例示化合物5の40mgをキシレン4mlに溶かした溶液をスピコート(1000rpm、20秒)した(膜厚約100nm)。次いでこの有機薄膜上にパターニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でカルシウムを膜厚250nmで蒸着した後、アルミニウムを膜厚300nmで蒸着し(1.0×10^{-4} Pa~ 1.3×10^{-4} Pa)、発光素子を作成した。発光特性は以下のよう



【0077】実施例6

実施例5の例示化合物5の40mgを例示化合物5:誘発用化合物1:誘発用化合物2=3:0.4mg:8mg:1.6mgの混合物に代えた以外は実施例1と同様にして素子を作成した(総膜厚約100nm)。発光特性は実施例1と同様に測定した。測定結果は以下のとおりである。

【0078】最低駆動電圧(発光が検測される最低の電

アルミニウムを陰極として直流定電圧を発光素子に印加し発光させ、輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を低価格フォトニクス社製スペクトルアナライザーMA-11を用いて測定した。

【0073】また、高価低寿命の耐久性を評価するために、作製した素子を60℃、20%相対湿度の条件下で3時間放置後に発光させて相対輝度(駆動電圧10Vで、素子作製直後の輝度を100とし、経時後輝度を相対値として表示)を測定した。測定結果は以下のとおりである。最低駆動電圧(発光が観測される最低の電圧)は4Vで、5Vにおいて287mA/cm²の電流密度を示し、81cd/m²の輝度で非常に色温度の低い淡青色発光を示した。最大発光波長λmaxは440nm、色度座標(0.153, 0.060)、外部量子効率0.05%であった。経時後の相対輝度は85であった。

【0074】比較例1

実施例5の例示化合物5を、ベンゼン中でポリマ-主鎖末端部を処理した比較化合物1に代えた以外は実施例5と同様にして素子を作成した。発光特性は実施例1と同様に測定した。測定結果は以下のとおりである。

【0075】最終駆動電圧(発光が観測される最低の電圧)は4Vで、5Vにおいて108mA/cm²の電流密度を示したに過ぎず、11cd/m²の輝度を示したに過ぎなかった。また発光色は淡青~黄緑色であった。最大発光波長λmaxは442nmと488nm、半値幅125nmの発光を示し、溶液中の発光特性から大きく変化してしまった(溶液中の発光極大波長は約416nm、半値幅は約40nmであり)。色度座標は非常に色温度の低下した(0.178, 0.264)を示した。外部量子効率0.01%に過ぎなかった(10V、97cd/m²で測定)。経時後の相対輝度は65であった。

【0076】

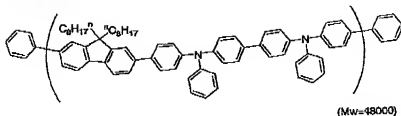
【化7】

圧)は3Vで、4Vにおいて219mA/cm²の電流密度を示し、1010cd/m²の輝度で緑色発光を示した。最大発光波長λmaxは531nm、色度座標(0.364, 0.582)、外部量子効率0.13%であった。経時後の相対輝度は88であった。

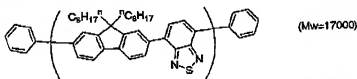
【0079】

【化8】

試験化合物1.



試験化合物2.



【0080】比較例2

実施例6の例示化合物5を比較化合物1に代えた以外は実施例6と同様にして素子を作成した（総面積約100nm²）。発光特性は実施例1と同様に測定した。測定結果は以下のとおりである。

【0081】最低駆動電圧（発光が観測される最低の電圧）は3Vで、4Vにおいて62mA/cm²の電流密度を示したに過ぎず、568cd/m²の輝度の緑色発光を示したに過ぎなかった。最大発光波長λmaxは530nm、色度座標（0.338, 0.592）を示した。外部量子効率は0.26%と電流値が小さい為、見かけ上高い値を示した。運転後の相対輝度は55であった。

【0082】本発明の化合物を使用する事による素子特性の向上のメカニズムの詳細は未だ明らかではないが、

一つにはポリマー末端部に結合したヘテロ環により、陰極金属との間で何らかの相互作用が生じ、陰極からの電子注入の性質が改善される事、もう一つには陰極との相互作用によりポリマー鎖間の相互作用が緩和され、エキサイマー生成が抑制される等を現在のところ想定している。

【0083】

【発明の効果】上記の結果より、本発明の化合物を使用する事で、高い電流値と高輝度発光を示し、ポリマー主鎖間の相互作用によるエキサイマー形成を阻害して良好な色純度の素子を作成できることが明らかになった。更に高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れた素子を提供できる。また塗布プロセスによる積層型素子の作成が実現でき、実用上有用である。

フロントページの続き

データベース(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04

4J002 JC02X DG05X CE00W CE00X
CE00X GP00

4J032 CA03 CA04 CA06 CA07 GA12
CB01 CD01 CE03 CG01 CG03